

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/05674

24.08.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月25日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第238250号

出 願 人

Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

EU

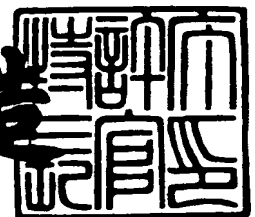
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078632

【書類名】 特許願

【整理番号】 167069

【提出日】 平成11年 8月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 6/10

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 今西 博之

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 平賀 義之

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 浪松 正幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 小松 聡

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター  
    ビル

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100062144

    【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素共重合体の安定化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融加工可能な含フッ素共重合体を加熱溶融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で再加熱することにより、含フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の 30% 以下に減少させることを特徴とする、含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 2】 再加熱温度は、130℃から前記共重合体の融点までの範囲の温度である請求項 1 に記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 3】 再加熱処理を、閉鎖容器内への異物の混入を抑制しながら行う請求項 1 または 2 に記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 4】 前記含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレンおよびビニリデンフルオリドからなる群から選択される少なくとも 2 種のモノマーの共重合体である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 5】 前記含フッ素共重合体は、ヘキサフルオロプロピレン含量が 8 ～ 25 重量%でありかつパーフルオロアルキルビニルエーテル含量が 0 ～ 5 重量%であるテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である請求項 4 に記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 6】 再加熱に付す含フッ素共重合体は、予め 360 ～ 430℃の範囲の温度で 10 分を越えない時間加熱して溶融された共重合体である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 7】 含フッ素共重合体は、372℃において 0.1 ～ 100 kPa の溶融粘度を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【請求項 8】 閉鎖容器内で行う再加熱処理を、連続的に行う請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素共重合体の安定化方法に関し、更に詳しくは溶融加工可能な含フッ素共重合体の熱安定性を改善する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化共重合体から、溶融加工により最終製品を製造すると、最終製品中に揮発性物質による気泡または空隙を生じることがある。この揮発性物質は、熱および／または剪断力に対し不安定なポリマー末端およびポリマー主鎖に起因して発生する。また、溶融加工時に不安定な部位を安定化した場合であっても、加工されたポリマー中に揮発物質が残留し、上記同様、最終製品に加工すると気泡および空隙を生じることがある。

## 【0003】

特開昭56-44883号公報は、溶融加工を行った後、開放条件下で、具体的には電気炉中で、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を皿または網上に静置して加熱することにより、共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の70%以下に減少する方法を開示している。しかし、開放条件下における処理では、加熱操作の過程において外部からの異物混入は避け難い。また、静置加熱することで揮発分含量は減少できるが、共重合体の充填厚みを厚くすると、揮発分の拡散の影響を受けて処理時間が長くなる上に充填層内での処理が不均一になり、充填厚みを薄くする場合には大きい面積の皿または網が必要となり、その結果大型の装置が必要となる。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、異物の混入を避けながら、大型の装置を使用しなくても、一旦加熱溶融された溶融加工可能な含フッ素共重合体の揮発分含量を効率よく低減できる方法が望まれている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記課題は、溶融加工可能な含フッ素共重合体を加熱溶融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で再加熱することにより、含フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の30%以下に減少させる、含フッ素共重合の安定化方法により解決される。

なお、本明細書における「揮発分含量」は、乾燥した共重合体を約10mmHg絶対圧の下に380℃で30分間加熱した時に失われる共重合体の重量の、加熱前の乾燥共重合体重量に対する割合(%)によって表わされる。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の方法の対象となる溶融加工可能な含フッ素共重合体は、従来既知の溶融加工可能な含フッ素共重合体のいずれでもよく、例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン(E)およびビニリデンフロライド(VdF)からなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、またはビニリデンフロライド単独重合体などが挙げられる。とりわけ、HFP含量が8~25重量%でありかつパーフルオロアルキルビニルエーテル含量が0~5重量%であるTFE-HFP-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が好ましく例示できる。

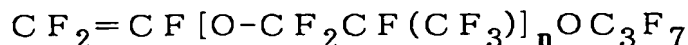
【0007】

ここでパーフルオロアルキルビニルエーテルは、好ましくは式：



(式中、mは1~6の数である。)

で表わされるビニルエーテル、または式：



(式中、nは1~4の数である。)

で表わされるビニルエーテルである。

【0008】

好ましくは、溶融加工可能な含フッ素共重合体は、上記モノマーから乳化重合

または懸濁重合で製造されたものである。更に、これらの重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、TFE-パーフルオロビニルエーテル共重合体 (PFA)、またはTFE-HFP-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である場合には、共重合体は、好ましくは372℃において0.1~100 kPa.sの溶融粘度を有する。

## 【0009】

本発明の方法は、好ましくは、含フッ素共重合体を360~430℃の温度条件で10分以下加熱し溶融した後、さらに130℃から含フッ素共重合体の融点の範囲、好ましくは150℃から含フッ素共重合体の融点の範囲で再加熱を行う2段階の処理工程を含んでいる。

1段階目の加熱は、押出機を用いた加熱であっても、異物の混入を防止する対策の施された電気炉中において皿上に静置して行う加熱であっても良い。

1段階目の処理温度が360℃より低いと、共重合体の末端および主鎖の不安定成分が十分に安定化されず、2段階目の再加熱処理を行い、揮発分含量を低減したとしても、最終製品に溶融加工する時に発泡を生じることがある。

## 【0010】

本発明の方法では、2段階目の加熱により、1段階目で溶融し、所望形状に加工した含フッ素共重合体の形状を維持しつつ溶融させることなく揮発分含量を減少させることが可能である。

2段階目の加熱は、130℃ないし含フッ素共重合体の融点の温度範囲で、

## 【数1】

$$\log t = 6.12 - 0.0119T$$

(ここで、tは処理時間(hr)、Tは処理温度(絶対温度K)である。)

で表される関係式に従って行い、揮発分を減少させる。

この際の加熱温度が130℃未満であると、処理時間がかかるだけでなく、揮発分含量を十分に減少させることができない。

## 【0011】

2段階目の加熱は、連続で行う場合は、装置内の空塔速度が0.8 m/s以下、好ましくは0.05~0.5 m/sである熱風を加熱源として、または上記条件の

熱風と装置壁からの伝熱との併用によって行う。

2段階目の加熱処理を連続的に行う場合には、装置内の滞留時間を均一にし、加えて排出時の物性を均質化することが望ましい。

熱風の空塔速度が  $0.8 \text{ m/s}$  を越えると、共重合体の仕込および排出を連続的に行う場合には、熱風の風量、圧力などの影響を受けて、共重合体が浮遊化し、混合されるので、均一な揮発成分を含む共重合体を得られるように操作を行うのが困難となる。

#### 【0012】

本発明の方法で用いる装置は、開放式ではなく、処理時には密閉できる装置であり、形状は縦型の塔でも横型の装置でも良い。

本明細書において「閉鎖容器」とは、連続式の場合であっても、回分式であっても、加熱処理中に容器内部の雰囲気と外部雰囲気と直接的に接触せず、共重合体の出入りする部分を除いてはフィルター等によって異物粒子数や異物の最大径を管理された空気のみを装置内に導入できる装置を意味し、内部の雰囲気は必ずしも完全に外部雰囲気（大気）から遮断される必要はない。

#### 【0013】

本発明中において「非静止状態」とは、皿のような容器に共重合体を静置して加熱する場合を排除する意味である。例えば、連続式の場合は、共重合体の粒子が容器内で充填層状をなしており、仕込み速度に応じて装置内を連続的に移動し最終的に装置外に排出される移動層の状態を表わし、回分式の場合は、攪拌機等により共重合体を強制的に浮遊化、流動化した状態を表わす。

#### 【0014】

再加熱に用いる装置は、回分式でも連続式でも良いが、共重合体を連続的に仕込み、排出を行うことにより、温度の分布および揮発分の減少率の分布が比較的狭い範囲に制御され、安定して発泡の生じない含フッ素共重合体が製造できる。

縦型の連続処理装置の場合は、含フッ素共重合体を上部から仕込み、重力によって上部から下部に移動させつつ加熱し、下部から排出することによって流動させる移動層形式の装置が有利である。また横型の回分式装置の場合は、熱風式乾燥機や伝導伝熱式乾燥機のような攪拌機によって含フッ素共重合体を流動化させ



ることが効率的である。

また、閉鎖容器内で強制的に熱風を送り込み加熱処理を行うことによって外部からの異物の混入を防止することができる。連続で処理を行う縦型の移動層形式装置の場合は、例えば仕込みおよび排出部にロータリーバルブを設置し、熱風により装置内の微加圧を維持することによって異物の混入を防止できる。

さらに、再加熱装置に引き続き、含フッ素共重合体を連続的に冷却する装置を設置し、最終的に充填出荷可能な温度以下に具体的には60℃以下に冷却することが可能である。

【0015】

#### 【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

ここで、「揮発分含量」は、乾燥した共重合体を約10mmHg絶対圧の下に380℃で30分間加熱した時に失われる共重合体の重量の、加熱前の共重合体重量に対する割合(%)によって表わされる。

また、発泡試験は、厚さ2.0mmの成型シートを300℃で10分間加熱して溶融させた時に、目視によりシート内に気泡の発生が確認されれば「発泡あり」、確認されなければ「発泡なし」と評価する。

異物の有無は、370℃において約3mmの厚みを持ったφ120mmの円盤状シートを成型し、そのシートに含まれる異物の有無を目視で評価する。

【0016】

#### 実施例1

懸濁重合で調製したTFE-HFP-パーフルオロプロピルビニルエーテル含フッ素共重合体を用いた。

この共重合体の溶融粘度は、2.3kPa.sであり、押出し前の揮発分含量は0.88重量%、ヘキサフルオロプロピレン含量が11.5重量%、パーフルオロプロピルビニルエーテル含量が0.9重量%であった。

この共重合体を洗浄、乾燥した後、370℃の温度、2分間の滞留時間という条件で、内径95mm、L/D30のシリンダーを有する単軸押出機で押出加工した。押出された含フッ素共重合体はペレタイザーでペレット化した後、連続的

に、200℃で5時間の滞留時間となるように設計された移動層に仕込み、再加熱した。熱風はフィルタ（3 μm粒子を99.97%カット）を通して異物を除去した後、0.35 m/sの空塔速度で連続的に加熱源として再加熱装置に供給された。

再加熱装置の高さは3650 mm、内径は850 mmであり、装置下部にコーン状パンチングメタルを設置して、熱風仕込口を移動層から分離し、ペレットの排出を容易にした。

【0017】

再加熱装置から連続的に排出されたペレットは引き続き冷却装置に仕込み、60℃以下に冷却し、連続的に回収した。

冷却装置から回収されたペレットの揮発分含量は0.23重量%であり、これは初期揮発分含量（0.88重量%）の26%であった。発泡試験では発泡を認められず、異物も含まれていなかった。

【0018】

比較例 1

実施例 1 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットの揮発分含量は0.75重量%であり、発泡試験では発泡が生じた。

比較例 2

実施例 1 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットを電気炉中の皿上に約20 mmの厚みで静置し、200℃で5時間再加熱を行った。再加熱後の揮発分含量は0.31重量%であって、初期揮発分含量の35%まで低下し、発泡試験において発泡も起こさなかった。しかし、電気炉中での再加熱処理段階で異物が外部より混入しており、目視により黒色の異物が複数個確認された。

上記の結果を表 1 にまとめて示す。

【0019】

【表 1】

	揮発分含量 [初期揮発分含量に対する割合]	異物の 有無	発泡試験
実施例 1	0. 2 3 重量% [2 6 %]	無し	発泡なし
比較例 1	0. 7 5 重量% [8 5 %]	無し	発泡あり
比較例 2	0. 3 1 重量% [3 5 %]	有り	発泡なし

## 【0 0 2 0】

## 実施例 2

実施例 1 で仕様したのと同じ含フッ素共重合体を、3 7 5℃の温度、2 分間の滞留時間という条件で、内径 9 5 m m、L/D が 3 0 のシリンダーを有する単軸押出機で押出加工した。押出加工したペレットが外部と直接接触しないように、フィルタ（3  $\mu$  m 粒子を 9 9. 9 7 % カット）を通した空気によって移送し、2 3 5℃で 1. 5 時間の滞留時間となるように設計された移動層に連続的に仕込み、実施例 1 と同様に熱風によって再加熱した。

押出機から排出されたペレットの揮発分含量は 0. 1 4 重量%であり、これは初期揮発分含量の 1 6 %であった。発泡試験では発泡は認められなかった。

## 【0 0 2 1】

## 比較例 3

実施例 2 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットの揮発分含量は 0. 6 8 重量%であり、発泡試験では発泡が生じた。

## 比較例 4

実施例 2 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットを電気炉中の皿上に約 1 5 0 m m の厚みで静置し、2 3 5℃で 1. 5 時間再加熱を行った。

堆積したペレットの上層部（ペレット堆積層の表面から深さ 2 5 m m までの部分）の揮発分含量は 0. 1 8 重量%であり、発泡試験でも発泡しなかった。

一方、皿に近い下層部（皿の表面から 0 ~ 3 0 m m の部分）の揮発分含量は 0. 4 1 重量%であり、初期揮発分含量の 4 7 % までしか低下しておらず、発泡試験では発泡が認められた。これは、皿上に充填したペレット層が厚く、揮発分の拡

散の影響が無視できなくなり、皿の下部では十分に揮発分が低減できなかったためである。また、比較例 2 と同様に、電気炉中での再加熱処理段階で異物が外部より混入しており、複数の異物が目視により確認された。異物は上層部だけでなく、下層部でも確認された。

実施例 2 および比較例 3 - 4 の結果を表 2 にまとめて示す。

【0022】

【表 2】

	揮発分含量 [初期揮発分含量に対する割合]	異物の 有無	発泡試験
実施例 2	0. 1 4 重量% [1 6 %]	無し	発泡なし
比較例 3	0. 6 8 重量% [7 7 %]	無し	発泡あり
比較例 4(上層部)	0. 1 9 重量% [2 2 %]	有り	発泡なし
比較例 4(下層部)	0. 4 1 重量% [4 7 %]	有り	発泡あり

【0023】

#### 比較例 5

実施例 2 と同様にして押出成形したペレットを、1 2 0℃で 2 4 時間の滞留時間となるように設計された縦型円筒容器内の移動層に連続的に仕込み、再加熱した。熱風を、フィルタ（3 μ m 粒子を 9 9. 9 7 % カット）に通した後、0. 4 0 m/s の空塔速度で連続的に加熱源として円筒容器に供給した。円筒容器から排出されたペレットの揮発分含量は 0. 5 6 重量% であり、初期揮発分含量の 6 4 % までしか低下しておらず、発泡試験では発泡が認められた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 異物の混入を避けながら、大型の装置を使用しなくても、一旦加熱溶融された溶融加工可能な含フッ素共重合体の揮発分含量を効率よく低減できる方法を提供する。

【解決手段】 溶融加工可能な含フッ素共重合体を加熱溶融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で再加熱することにより、含フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の 3 0 % 以下に減少させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社